

505,264

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

PCT/PTO 2003 2003

(43) 国際公開日
2003年8月28日 (28.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/070788 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 10/08, 4/642,
C08L 23/20, C09J 123/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01793
- (22) 国際出願日: 2003年2月19日 (19.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-44362 2002年2月21日 (21.02.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目
6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 南 裕 (MINAMI,Yutaka) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市
姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 金丸 正実 (KANAMARU,Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原
- 市 姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 藤岡 東洋蔵 (FUJIOKA,Toyozo) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉
崎海岸1番地1 Chiba (JP). 武部 智明 (TAKEBE,Tomoaki) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1
番地1 Chiba (JP). 井上 雅雄 (INOUE,Masao) [JP/JP];
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba
(JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 外 (OHTANI,Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 ブ
リヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): JP, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY FLOWABLE 1-BUTENE POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

A1

(54) 発明の名称: 高流動1-ブテン系重合体及びその製造方法

WO 03/070788

(57) Abstract: A 1-butene polymer satisfying the following (1), (2), and either (3) or (3'); a process for producing the polymer; a resin modifier comprising the polymer; and a hot-melt adhesive containing the polymer. The intrinsic viscosity [η] as measured in tetralin solvent at 135°C is 0.01 to 0.5 dL/g. The polymer is a crystalline resin having a melting point (Tm-D) of 0 to 100 °C, the melting point being defined as the top of the peak observed on the highest-temperature side in a melting endothermic curve obtained with a differential scanning calorimeter (DSC) in a test in which a sample is held in a nitrogen atmosphere at -10°C for 5 minutes and then heated at a rate of 10 °C/min. The stereoregularity index { $(mmmm)/(mmrr+rmrr)$ } is 30 or lower. (3') The mesopentad content (mmmm) determined from a nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum is 68 to 73%.

[統葉有]



(57) 要約:

本発明は、下記の（1）、（2）及び（3）又は（3'）を満たす1-ブテン系重合体、その製造方法及び該重合体からなる樹脂改質剤並びに該重合体を含有するホットメルト接着剤。

（1）テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度[η]が0.01～0.5デシリットル/g

（2）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点（T_{m-D}）が0～100°Cの結晶性樹脂

（3）立体規則性指数{ (m m m m) / (m m r r + r m m r) }が30以下

（3'）核磁気共鳴（NMR）スペクトルから求めたメソペンタッド分率(m m m m)が68～73%

明 細 書

高流動1-ブテン系重合体及びその製造方法

技術分野

本発明は、高流動、更には流動性、引張弾性率及び伸び、二次加工性のバランスが良好な1-ブテン系重合体、該1-ブテン系重合体の製造方法、該1-ブテン系重合体からなる樹脂改質剤及び該1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤に関する。

本発明の1-ブテン系重合体は、ホットメルト接着剤、シーリング剤、樹脂・エラストマー改質剤、ワックスブレンド剤、フィラーブレンド剤などの用途に好適なものである。

背景技術

従来から、分子量や結晶性が比較的低く、ホットメルト接着剤などとして使用されるポリマーとして、プロピレン単独重合体、あるいはプロピレンと、エチレンや1-ブテンを共重合させたオレフィン系ポリマーが知られている。

しかしながら、このようなポリマーは、分子量分布や組成分布が広いため、均一性に欠けるものであった。

ところで、これまで、マグネシウム担持型チタン触媒により1-ブテン重合体が製造されているが（特開平7-145205号公報）、組成が不均一でべたつきの発生や透明性の低下など物性に悪影響を与えていた。

この点に関しては、近年、メタロセン触媒により組成の均一な1-ブテン重合体が得られている（特開昭62-119214、特開昭62-121708、特開昭62-121707、特開昭62-119213、特開

平8-225605号公報)。

又、特開昭63-57615号公報には高流動1-ブテン系重合体が開示されている。

しかしながら、いずれにおいても無架橋のメタロセン化合物が用いられているため、得られるのは液状の非結晶性の1-ブテン系重合体であり、この1-ブテン系重合体においては表面特性の悪化等が引き起こされるという問題があった。

又、高分子を熱で溶融し接着させるホットメルト法による接着において用いられるホットメルト接着剤は、高速塗工性、速硬化性、無溶剤性、バリヤ性、省エネルギー性、経済性等に優れるため各種分野において利用が拡大している。

従来のホットメルト接着剤としては、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ステレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体などのベースポリマーに粘着性付与樹脂や可塑剤を配合した樹脂が主に使用されている。

しかしながら、上記のようなベースポリマーは、二重結合を多量に含有するため、前記ベースポリマーを用いて配合されたホットメルト接着剤は、加熱時の熱安定性が悪く、塗工時に酸化、ゲル化、分解、着色などを起こしたり、接着部の強度が経時変化を起こすといったような問題があった。

又、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの低極性物質に対する接着性にも劣るという欠点もあった。

このような低極性物質向けには、従来からもポリプロピレンなどをベースとする樹脂は存在したが、これらは、熱安定性には優れるものの、ベースポリマーの硬度が高すぎ、流動性に劣るため高温下で塗工する必要があり、高温下での熱安定性が低くかつ、充分な接着性が得られないという問題があった。

これに関して、上記のように、ホットメルト接着剤のベースポリマーとして使用されるポリマーには、プロピレン単独重合体、あるいはプロピレンと、エチレンや1-ブテンを共重合させた分子量や結晶性が比較的低いオレフィン系ポリマーが知られている（特開平7-145205）。

しかしながら、これらのポリマーは流動性、柔軟性、二次加工性のバランスには優れるものの、韌性に劣るため、弹性体と不織布の接着剤として用いた場合、接着強度に劣る場合があるという問題点があった。

例えば、ポリマーの韌性を高めるために、立体規則性を下げて低結晶性のものを用いる方法があるが（特開2002-322213）、あまりに立体規則性を下げたものでは、物理的架橋点たる結晶部が不足して却って韌性が低下してしまう。

一方、ポリマーの絡み合いにより韌性を発現させるべく、分子量を増大させると、韌性は高いが流動性に劣るものとなってしまう。

このようにホットメルト接着剤においては、ベースポリマーの流動性と韌性のバランスを調整する必要があった。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高い1-ブテン系重合体、該1-ブテン系重合体の製造方法及び該1-ブテン系重合体からなる樹脂改質剤を提供することを目的とするものである。

更に、本発明は、ホットメルト接着剤用ベースポリマーにおける韌性不足の問題点を解決し、流動性と韌性のバランスに優れ、高温下での熱安定性や低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れる該1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、(A) 特定の遷移金属化合物及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒を用いることにより、高活性で1-ブテン系重合体を製造することができ、得られた1-ブテン系重合体は、分子量分布及び組成分布が適性で、流動性と物性(弾性率)と二次加工性(融点)のバランスが良好であることを見出した。

又、本発明者らは、流動性の指標であるゼロせん断粘度 η^0 が300Pa・s以下であって、かつ韌性の指標である引張り破断伸びが100%以上の1-ブテン系重合体が流動性及び韌性のバランスに優れ、かつ二次加工性(融点)に優れ、ホットメルト接着剤用ベースポリマーとして好適であるを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明は、以下の1-ブテン系重合体、1-ブテン系重合体の製造方法、該重合体からなる樹脂改質剤及び該1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤を提供するものである。

1. 下記の(1)～(3)を満たす高流動1-ブテン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーカップとして定義される融点(T_m-D)が0～100°Cの結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数 $\{(m m m m) / (m m r r + r m m r)\}$ が30以下

2. 下記の（1）、（2）及び（3'）を満たす高流動1-ブテン系重合体。

（1）テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25～0.5デシリットル/g

（2）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下—10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーカップとして定義される融点（Tm-D）が0～100°Cの結晶性樹脂

（3'）核磁気共鳴（NMR）スペクトルから求めたメソペンタッド分率（mmmm）が68～73%

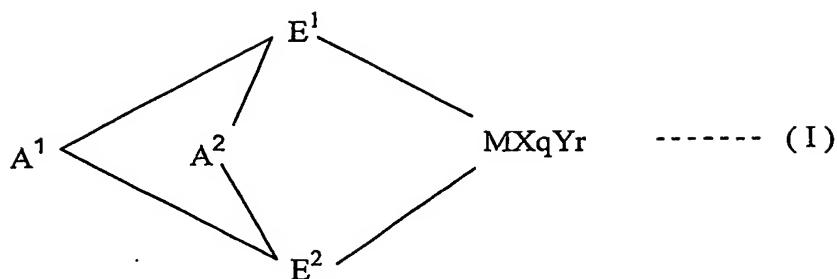
3. ゼロせん断粘度 η^0 が300Pa・s以下であり、かつ引張り破断伸びが100%以上である上記2に記載の高流動1-ブテン系重合体。

4. 下記の（4）及び（5）を満たす上記1又は2に記載の高流動1-ブテン系重合体。

（4）ゲルペーミエイションクロマトグラフ（GPC）法により測定した分子量分布（Mw/Mn）が4以下

（5）GPC法により測定した重量平均分子量（Mw）が10,000～100,000

5. （A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び（B）（B-1）該（A）成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び（B-2）アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20のα-オレフィン（但し、1-ブテン除く）を共重合させることを特徴とする高流動1-ブテン系重合体の製造方法。



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なるっていてもよい。qは1～5の整数で[(Mの原子価)-2]を示し、rは0～3の整数を示す。]

6. (B) 成分が有機ホウ素化合物である重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合させることを特徴とする上記5に記載の高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

7. (B) 成分が有機ホウ素化合物である重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（但し、1-ブテンを除く）を共重合させることを特徴とする上記5に記載の高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

8. (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィン（但し、1-ブテンを除く）を共重合させ上記1又は2に記載の高流動1-ブテン系重合体を製造することを特徴とする高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

9. (B) 成分が有機ホウ素化合物であることを特徴とする上記8に記載の高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

10. 上記6又は7に記載の製造方法により得られる高流動1-ブテン系重合体。

11. 上記1に記載の高流動1-ブテン系重合体からなる1-ブテン系樹脂改質剤。

12. 上記2に記載の高流動1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

以下、〔1〕1-ブテン系重合体、〔2〕1-ブテン系重合体の製造方法、〔3〕1-ブテン系樹脂改質剤、〔4〕1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤について詳しく説明する。

[1] 1-ブテン系重合体

本発明1の1-ブテン系重合体は、下記の(1)～(3)を要件とするものである。

(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0～100°Cの結晶性樹脂

(3) 立体規則性指數 $\{ (m m m m) / (m m r r + r m m r) \}$ が20以下

本発明2の1-ブテン系重合体は、下記の(1)、(2)及び(3')を要件とするものである。

(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点($T_m - D$)が0～100°Cの結晶性樹脂

(3') メソペンタッド分率(mmm m)が68～73%

本発明1の1-ブテン系重合体は、テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5デシリットル/gのものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.1～0.5デシリットル/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が、0.01デシリットル/g未満では、物性(強度)が低下し、0.5デシリットル/gを超えると、流動性が悪化する。

本発明2の1-ブテン系重合体は、テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.25~0.5デシリットル/gのものであり、この極限粘度 $[\eta]$ は、好ましくは0.30~0.5デシリットル/gである。

極限粘度 $[\eta]$ が、0.25デシリットル/g未満では、ホットメルト接着剤用ポリマーとしては結晶間を結びつける分子が不足して韌性（引張り破断伸び）が低下し、0.5デシリットル/gを超えると、粘度が上昇し過ぎるため流動性が低下して成形不良が発生する。

本発明1及び2の1-ブテン系重合体は、融点(T_m-D)が軟質性の点から示差走査熱量計(DSC)で0~100°Cの結晶性樹脂であること必要とするものであり、好ましくは0~80°Cである。

尚、 T_m-D は、DSC測定により求める。

即ち、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料10mgを窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップが融点： T_m-D である。

本発明において、結晶性樹脂とは、上記 T_m-D が観測される樹脂のことという。

本発明1の1-ブテン系重合体は、立体規則性指数{ $(mmmm)/(mmrr+rmmr)$ }が30以下であり、好ましくは20以下、更に好ましくは15以下である。

立体規則性指数が30を超えると、柔軟性の低下や二次加工性の低下が生じる。

ここで、メソペンタッド分率($mmmm$)は20~90%であることが好ましく、40~85%であると更に好ましく、60~80%であると最も好ましい。

メソペンタッド分率が20%未満の場合、成形体表面のべたつきや透明性の低下が生じる可能性がある。

一方、90%を超えると、柔軟性の低下や二次加工性の低下が生じる場合がある。

本発明2の1-ブテン系重合体は、メソペンタッド分率(mmmm)が68~73%であり、好ましくは69~73%である。

メソペンタッド分率が68%未満の場合、結晶化度が低すぎるため、物理的架橋点となるべき結晶が不足する結果、ホットメルト接着剤用ポリマーとしては引張り破断伸びが低すぎる。

一方、73%を超えると、物理的架橋点が過剰になりすぎると柔軟性の低下や引張り破断伸びの低下が生じる場合がある。

本発明1及び2の1-ブテン系重合体は、1,4挿入部分が5%以下であることが好ましい。

5%を超えると、重合体の組成分布が広がるため、物性に悪影響を与える可能性があるからである。

本発明において、メソペンタッド分率(mmmm)及び異常挿入含有量(1,4挿入分率)は、朝倉らにより報告された「Polymer Journal, 16, 717 (1984)」、J. Randalらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)」及びV. Busicoらにより報告された「Macromol. Chem. Phys., 198, 1257 (1997)」で提案された方法に準拠して求めた。

即ち、¹³C核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリ(1-ブテン)分子中のメソペンタッド分率及び異常挿入含有量を求めた。

¹³C核磁気共鳴スペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行った。

装置：日本電子（株）製 JNM-EX400型¹³C-NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：230mg／ミリリットル

溶媒：1，2，4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：10（容
量比）混合溶媒

温度：130°C

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

本発明において、立体規則性指數 { (mmmm) / (mmrr + rmmr) } は、上記方法により、(mmmm)、(mmmr) 及び (rmmr) を測定した値から算出した。

本発明1及び2の1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に、GPC法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下であることが好ましく、より好ましくは3.5以下、特に好ましくは3.0以下である。

分子量分布 (M_w/M_n) が4を超えるとべたつきが発生することがある。

又、本発明1及び2の1-ブテン系重合体は、上記の要件の他に、GPC法により測定した重量平均分子量 (M_w) が10,000～100,000であることが好ましい。

M_w が10,000未満では、物性（強度）が低下することがある。

又、100,000を超えると、流動性が低下するため加工性が不良となることがある。

尚、上記 M_w/M_n は、GPC法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の質量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値である。

G P C 測定装置

カラム : T O S O G M H H R - H (S) H T
検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器 W A T E R S 1

50C 測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン
測定温度 : 145°C
流速 : 1.0 ミリリットル/分
試料濃度 : 2.2 mg / ミリリットル
注入量 : 160 マイクロリットル
検量線 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n
解析プログラム : H T - G P C (V e r . 1 . 0)

本発明1の1-ブテン系重合体は、J I S K - 7 1 1 3に準拠した引張試験により測定した引張弾性率が500 MPa以下であることが好ましく、300 MPa以下であることが更に好ましい。

引張弾性率が500 MPaを超えると十分な軟質性が得られない場合があるからである。

本発明2の1-ブテン系重合体は、J I S K - 7 1 1 3に準拠した引張試験により測定した引張破断伸びが100%以上であり、かつ、ゼロせん断粘度 η^0 が300 Pa · s未満である。

引張伸びが100%未満であると1-ブテン系重合体の韌性が不足するため、ホットメルト接着剤として用いた場合に、十分な接着強度が得られない場合があり、 η^0 が300 Pa · s以上であると、1-ブテン系重合体の流動性が悪いため、被接着体への塗布性に劣り、成形不良を引き起こすことがある。

尚、上記 η^0 は、以下の装置及び条件を用いて測定した値である。

即ち、レオメトリックス社製R M S 8 0 0 [平行円板型回転式レオメー

タ、プレート(50mmφ)、プレート間隔(0.9mm)]を用い、温度120℃において角周波数 $\omega = 0.1 \sim 100/\text{sec}$ の範囲で正弦的な20%のせん断ひずみを加え、得られた複素粘度の絶対値 $|\eta^*|$ を $\omega = 0/\text{sec}$ に外挿してゼロせん断粘度 η^0 を算出した。

ホットメルト接着剤においては、1-ブテン系重合体の引張り破断伸び及びゼロせん断粘度が重要な制御因子である。

前者の因子は、結晶間を結ぶ分子の数及び物理的架橋点となる結晶部の数によって制御され、主として、1-ブテン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ 又は分子量及び立体規則性により制御することができ、後者は、極限粘度 $[\eta]$ 又は分子量で制御することができる。

本発明の1-ブテン系重合体が共重合体である場合、ランダム共重合体が好ましい。

又、1-ブテンから得られる構造単位は50%モル以上であることが好ましく、より好ましくは70モル%以上である。

1-ブテンに由来する構造単位が50モル%未満の場合には、二次加工性の悪化が生じる可能性がある。

本発明の1-ブテン系重合体が共重合体である場合、 α -オレフィン連鎖より得られる下記ランダム性指数Rが1以下であることが好ましい。

$$R = 4 [\alpha\alpha] [BB] / [\alpha B]^2$$

($[\alpha\alpha]$ は α -オレフィン連鎖分率、 $[BB]$ はブテン連鎖分率、 $[\alpha B]$ は α -オレフィン-1-ブテン連鎖分率を表す。)

Rは、ランダム性を表す指標であって、Rが小さいほど α -オレフィン(コモノマー)の孤立性が高く、組成が均一になる。

Rは0.5以下が好ましく、0.2以下が更に好ましい。

Rが0のとき $\alpha\alpha$ 連鎖はなくなり、 α -オレフィン連鎖は完全に孤立連鎖のみになる。

1-ブテン系重合体がプロピレン・ブテン共重合体である場合のブテン含有量及びRは以下のようにして測定した。

ブテン含有量及びRは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で¹³C-NMRスペクトルを測定し、以下の方法により算出した。

試料濃度：220mg/NMR溶液 3ミリリットル

NMR溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆(90/10v/o 1%)

測定温度：130°C

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

上記条件で、PP、PB、BB連鎖は、J. C. Randal, Macromolecules, 1978, 11, 592で提案された方法に準拠し、¹³C核磁気共鳴スペクトルのS_{αα}炭素のシグナルを測定し、共重合体分子鎖中のPP、PB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。

得られた各ダイアット連鎖分率(モル%)より、以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

$$\text{ブテン含有量(モル\%)} = [\text{BB}] + [\text{PB}] / 2$$

$$\text{ランダム性指数} R = 4 [\text{PP}] [\text{BB}] / [\text{PB}]^2$$

([PP]はプロピレン連鎖分率、[BB]はブテン連鎖分率、[PB]はプロピレン-ブテン連鎖分率を表す。)

1-ブテン系重合体がオクテン・ブテン共重合体である場合のブテン含有量及びRは以下のようにして測定した。

ブテン含有量及びRは、日本電子社製のJNM-EX400型NMR装置を用い、以下の条件で¹³C-NMRスペクトルを測定し、以下の方法

により算出した。

試料濃度：220 mg / NMR 溶液 3ミリリットル

NMR 溶液：1, 2, 4-トリクロロベンゼン / ベンゼン-d₆ (90 / 10 v/o 1%)

測定温度：130°C

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：10秒

積算回数：4000回

上記条件で、¹³C核磁気共鳴スペクトルのS α α炭素のシグナルを測定し、40.8~40.0 ppmに観測されるBB連鎖、41.3~40.8 ppmに観測されるOB連鎖、42.5~41.3 ppmに観測されるOO連鎖由来のピーク強度から共重合体分子鎖中のOO、OB、BBダイアッド連鎖分率を求めた。

得られた各ダイアット連鎖分率(モル%)より、以下の式よりブテン含有量及びランダム性指数Rを求めた。

$$\text{ブテン含有量(モル\%)} = [\text{BB}] + [\text{OB}] / 2$$

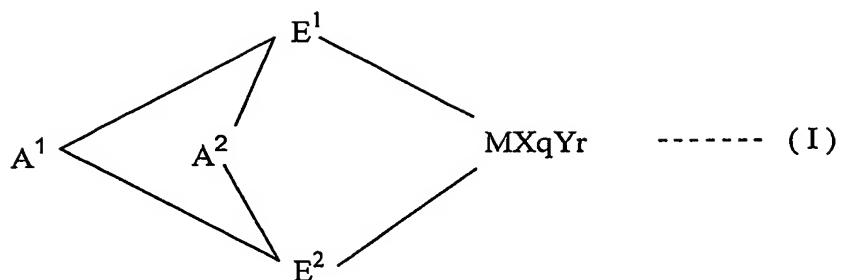
$$\text{ランダム性指数} R = 4 [\text{OO}] [\text{BB}] / [\text{OB}]^2$$

([OO]はオクテン連鎖分率、[BB]はブテン連鎖分率、[OB]はオクテノーブテン連鎖分率を表す。)

[2] 1-ブテン系重合体の製造方法

本発明における1-ブテン系重合体の製造方法は、(A)下記一般式

(I)



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価)-2〕を示し、rは0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触

媒の存在下、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテンとエチレン及び／又は炭素数3～20のα-オレフィン（ただし、1-ブテン除く）を共重合させる製造方法である。

上記一般式（I）において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

E¹及びE²はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基（-N<）、ホスフィン基（-P<）、炭化水素基[>C R - , >C <]及び珪素含有基[>S i R - , >S i <]（但し、Rは水素又は炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。

又、E¹及びE²は互いに同一でも異なっていてもよい。

このE¹及びE²としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

又、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていてもよく、他のX、E¹、E²又はYと架橋していてよい。

該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシ

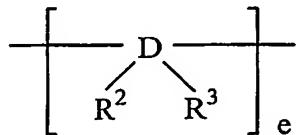
ル基などが挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のYやE¹、E²又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

次に、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、グルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-AlR¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。

このような架橋基としては、例えば、一般式

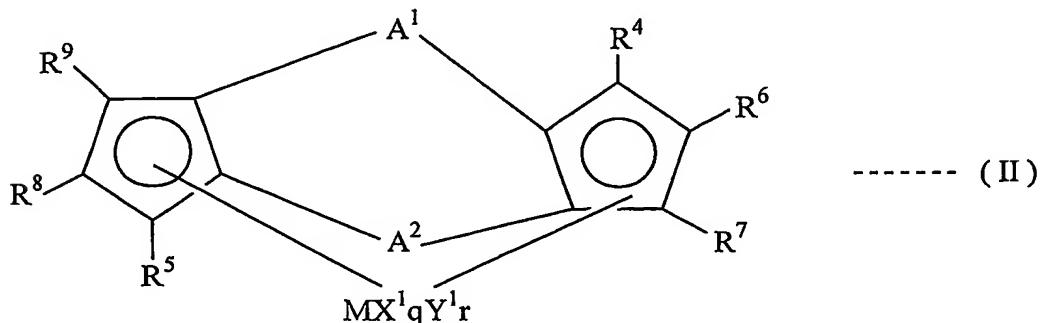


(Dは炭素、珪素又はスズ、R²及びR³はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシリレン基、ビニリデン基(CH₂=C=)，ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。qは1～5の整数で〔(Mの原子価)－2〕を示し、rは0～3の整数を示す。

このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(II)において、M、A¹、A²、q及びrは上記と同じである。

X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なっていてもよく、他のX¹又はY¹と架橋していてもよい。

このX¹の具体例としては、一般式(I)のXの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なっていてもよく、他のY¹又はX¹と架橋していてもよい。

このY¹の具体例としては、一般式(I)のYの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

R⁴～R⁹はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要

である。

又、R⁴～R⁹は互いに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

なかでも、R⁶とR⁷は環を形成していること及びR⁸とR⁹は環を形成していることが好ましい。

R⁴及びR⁵としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基に珪素を含むものが好ましい。

一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン)(2, 1'-メチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)(2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(5, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4, 7-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(3-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビ

ス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-i-ブロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-i-ブロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-i-ブロピ

ルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル)

ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス(3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル)

ジエニル) (3' -メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム

1' -エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル)
(3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム
ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン)
(3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-
5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,
2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-エ
チルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンジ
エニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,
1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニ
ル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコ
ニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレ
ン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メチ
ル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-
5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -フェニルシ
クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン)
(2, 1' -メチレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジ
エニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジ
ルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピ
リデン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'
-メチル-5' -i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
ロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチル-
5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロ
ピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メ
チレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プロピ
ルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシクロペ

ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' -ジフェニルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' -ジイソプロピルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジイソプロピルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジイソプロピルシリレン) (2, 1' -ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -ジフェニルシリレン) (インデニル)

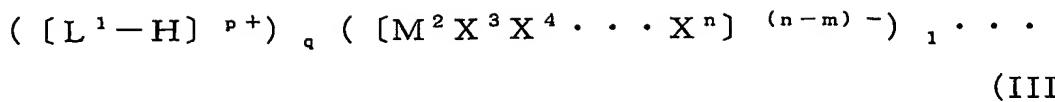
ニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこれらに限定されるものではない。

又、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってよい。

又、上記化合物において、(1, 1' -) (2, 2' -) が (1, 2' -) (2, 1' -) であってもよく、(1, 2' -) (2, 1' -) が (1, 1' -) (2, 2' -) であってもよい。

(B) 成分のうちの (B-1) 成分としては、上記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物又はルイス酸を挙げができる。

複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては様々なものがあるが、例えば、下記一般式 (III) 又は (IV) で表される化合物を好適に使用することができる。



[式中、 L^1 はルイス塩基、 L^2 は後述の M^4 、 $R^{10}R^{11}M^5$ 又は $R^{12}C$ であり、 M^2 及び M^3 は周期律表第5～15族元素から選ばれる金属を示す。 M^4 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、 X^3 ～ X^n はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示す。 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{12} はアルキル基を示す。 m は M^2 、 M^3 の原子価で1～7の整数、 n は2～8の整数、 p は $L^1 - H$ 、 L^2 のイオン価数で1～7の整数、 q は1以上の整数、 $1 = q \times p / (n - m)$ である。]

M^2 及び M^3 は周期律表第5～15族元素から選ばれる金属、好ましくは周期律表第13～15族元素から選ばれる金属、更に好ましくはホウ素原子である。

M^4 は周期律表の1族及び8族～12族から選ばれる金属、具体例としてはAg、Cu、Na、Liなどの各原子、 M^5 は周期律表の8族～10族から選ばれる金属、具体例としてはFe、Co、Niなどの各原子が挙げられる。

X^3 ～ X^n の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基など、アリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など、炭素数1～20

のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基など、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、1, 2-ジメチルフェニル基など、ハロゲンとしてF、Cl、Br、I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基などが挙げられる。

R¹⁰及びR¹¹のそれぞれで表される置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には、B(C₆F₅)₄⁻、B(C₆HF₄)₄⁻、B(C₆H₂F₃)₄⁻、B(C₆H₃F₂)₄⁻、B(C₆H₄F)₄⁻、B(C₆(CF₃)F₄)₄⁻、B(C₆H₅)₄⁻、BF₄⁻などが挙げられる。又、金属カチオンとしては、Cp₂Fe⁺、(Me₂Cp)₂Fe⁺、(tBuCp)₂Fe⁺、(Me₂Cp)₂Fe⁺、(Me₃Cp)₂Fe⁺、(Me₄Cp)₂Fe⁺、(Me₅Cp)₂Fe⁺、Ag⁺、Na⁺、Li⁺などが挙げられ、又その他カチオンとしては、ピリジニアム、2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2, 5-ジクロロアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、

トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、
 CH_3PH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_3^+$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_3^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}_2^+$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{PH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PH}^+$,
 $(\text{C}_3\text{H}_6)_7\text{PH}^+$, $(\text{CF}_3)_3\text{PH}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ 等のアルキルfosfoniumイオン,
及び $\text{C}_4\text{H}_5\text{PH}_3^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$,
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2^+$,
 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$ などのアリ
ールfosfoniumイオンなどが挙げられる。

本発明においては、上記金属カチオンとアニオンの任意の組み合わせによる配位錯化合物が挙げられる。

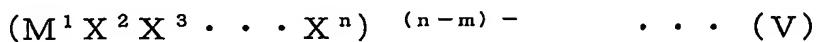
一般式(III)及び(IV)の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

一般式(III)の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピロリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸N、N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウムなどが挙げられる。

一方、一般式(IV)の化合物としては、例えば、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、

テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸シアノフェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラフルオロ硼酸銀などが挙げられる。

好適な配位錯化合物としては、非配位性アニオンと置換トリアリールカルベニウムとからなるものであって、該非配位性アニオンとしては、例えば、一般式（V）

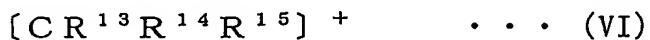


[式中、 M^1 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素、更に好ましくはホウ素原子を示す。 $X^2 \sim X^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基（ハロゲン置換アリール基を含む）、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 m は M^1 の原子価であり、 n は2～8の整数である。]

で表されるものを挙げることができる。

又、一般にカルボランと呼ばれる化合物も非配位性アニオンである。

一方、置換トリアリールカルベニウムとしては、例えば、一般式（VI）



で表わされるものを挙げることができる。

上記一般式（VI）における R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれフェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などのアリール基であって、それらは互いに同一であっても、異なっていてもよいが、その中

の少なくとも一つは、置換フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基である。

該置換フェニル基は、例えば、一般式 (VII)



で表わすことができる。

一般式 (VII) における R^{16} は、炭素数 1 ~ 10 のヒドロカルビル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、ハロゲン原子を示し、 k は 1 ~ 5 の整数である。

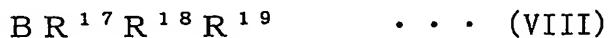
k が 2 以上の場合、複数の R^{16} は同一であってもよく、異なっていてもよい。

上記一般式 (V) で表される非配位性アニオンの具体例としては、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トルイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7、8-ジカルバウンデカボレートなどを挙げることができる。

一方、上記一般式 (VI) で表される置換トリアリールカルベニウムの具体例としては、トリ(トルイル)カルベニウム、トリ(メトキシフェニル)カルベニウム、トリ(クロロフェニル)カルベニウム、トリ(フルオロフェニル)カルベニウム、トリ(キシリル)カルベニウム、[ジ(トルイル)、フェニル]カルベニウム、[ジ(メトキシフェニル)、フェニル]カルベニウム、[ジ(クロロフェニル)、フェニル]カルベニウム、

[トルイル, ジ(フェニル)]カルベニウム, [メトキシフェニル, ジ(フェニル)]カルベニウム, [クロロフェニル, ジ(フェニル)]カルベニウムなどが挙げられる。

又、本発明の触媒の(B-1)成分としては、下記一般式



[式中、 R^{17} , R^{18} 及び R^{19} は、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基である。]

で表される化合物を挙げることもでき、ホウ素に置換基としてアルキル基又はアリール基が結合したホウ素化合物であれば特に制限されるものではなく、いずれのものでも使用できる。

ここで、アルキル基としては、ハロゲン置換アルキル基をも包含し、又アリール基としてはハロゲン置換アリール基、アルキル置換アリール基をも包含するものである。

上記一般式(VIII)中の R^{17} , R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基を示し、具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、イソアミル基、イソブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基あるいはフェニル基、フルオロフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などのアリール基である。

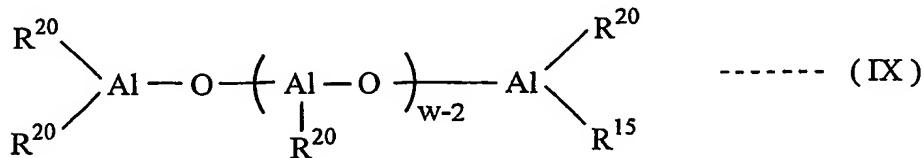
尚、ここで R^{17} ～ R^{19} は、互いに同じであっても異なっていてもよい。

このような一般式(VIII)で表される化合物の具体例としては、トリフェニルホウ素、トリ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリ(2, 3, 4-ト

リフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, トリ (2-フルオロフェニル) ホウ素, トリ (3-フルオロフェニル) ホウ素, トリ (4-フルオロフェニル) ホウ素, トリ [3, 5-ジ(トリフルオロメチル) フェニル] ホウ素, トリ [(4-フルオロメチル) フェニル] ホウ素, ジエチルホウ素, ジエチルブチルホウ素, トリメチルホウ素, トリエチルホウ素, トリ (n-ブチル) ホウ素, トリ (トリフルオロメチル) ホウ素, トリ (ペンタフルオロエチル) ホウ素, トリ (ノナフルオロブチル) ホウ素, トリ (2, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素, トリ (3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) フルオロホウ素, ジフェニルフルオロホウ素, ジ (ペンタフルオロフェニル) クロロホウ素, ジメチルフルオロホウ素, ジエチルフルオロホウ素, ジ (n-ブチル) フルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジフルオロホウ素, フェニルフルオロホウ素, (ペンタフルオロフェニル) ジクロロホウ素, メチルジフルオロホウ素, エチルジフルオロホウ素, (n-ブチル) ジフルオロホウ素などが挙げられる。

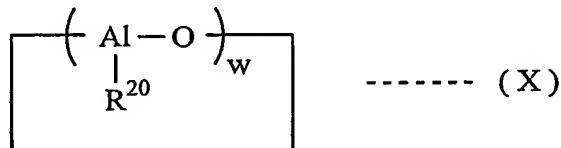
これらの中では、トリ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素が特に好ましい。

一方、(B-2)成分のアルミニキサンとしては、一般式(IX)



(式中、R²⁰は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基又はハロ

ゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。尚、各 R^{20} は同じでも異なっていてもよい。) で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(X)



(式中、 R^{20} 及び w は前記一般式(IX)におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法などがある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1～1:100、より好ましくは2:1～1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマー当たりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1～

1 : 1 0 0 0 0 0 0 、より好ましくは 1 : 1 0 ~ 1 : 1 0 0 0 0 の範囲が望ましい。

この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、触媒成分 (B) としては (B-1) , (B-2) を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

(A) 成分と (B) 成分との使用割合は、モル比で好ましくは 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 0 、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1 0 の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

本発明の 1 - ブテン系重合体の製造方法において、(A) 特定の遷移金属化合物及び (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物、特にホウ素原子を含有する重合用触媒を用いることにより、(B-2) 成分としてアルミノキサンを用いた場合と比較して、著しく高活性で本発明 1 の 1 - ブテン系重合体を製造することができる。

又、本発明 2 の 1 - ブテン系重合体の製造方法としては、(A) 特定の遷移金属化合物及び (B-2) 成分としてアルミノキサンを含有する重合用触媒を用いることが好ましい。

本発明の製造方法における重合用触媒は、上記 (A) 成分及び (B) 成分に加えて、(C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (X)



[式中、 R^{21} は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、J は水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基又はハロゲン原子を

示し、 ν は1～3の整数である】

で示される化合物が用いられる。

前記一般式(XI)で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明の製造方法においては、上述した(A)成分、(B)成分及び(C)成分を用いて予備接触を行なうこともできる。

予備接触は、(A)成分に、例えば、(B)成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である(B)成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。

又、更に、(A)成分と(B)成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。

又、予備接触温度は、通常-20℃～200℃、好ましくは-10℃～150℃、より好ましくは、0℃～80℃である。

予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。

これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記(A)触媒成分と(C)触媒成分との使用割合は、モル比で好まし

くは1:1~1:10000、より好ましくは1:5~1:2500の範囲が望ましい。

該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができると、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。

これらの中では、特に SiO_2 , Al_2O_3 が好ましい。

尚、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、 MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などで代表される一般式 $\text{MgR}^{22}\text{xX}^{\text{q}}$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。

ここで、 R^{22} は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 X^{q} はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 x は0~2、 y は0~2であり、かつ $\text{x}+\text{y}=2$ である。

各 R^{22} 及び各 X^{q} はそれぞれ同一でもよく、又異なってもいてもよい。

又、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共

重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OCH_2)_2$ などが好ましい。

又、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

又、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは $50 \sim 500 m^2/g$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常 $150 \sim 1000 ^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 800 ^\circ C$ で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と

(A) 成分及び／又は (B) 成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させた後、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、⑤ (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥ (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記 (A)、(B)、(C) を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。

弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。

具体的には、周波数が 1～1 0 0 0 k H z の超音波、好ましくは 1 0 ～ 5 0 0 k H z の超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、一旦溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

又、本発明においては、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧～2 M P a (g a u g e) 加えて、-2 0 ～ 2 0 0 ° C で 1 分～2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、(B-1) 成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは 1 : 5 ～ 1 : 1 0 0 0 0 、より好ましくは 1 : 1 0 ～ 1 : 5 0 0 とするのが望ましく、(B-2) 成分と担体との使用割合は、質量比で好

ましくは1:0.5~1:1000、より好ましくは1:1~1:50とするのが望ましい。

(B) 成分として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。

又、(A)成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1:5~1:10000、より好ましくは1:10~1:500とするのが望ましい。

(B)成分[(B-1)成分又は(B-2)成分]と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。

このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常、2~200μm、好ましくは10~150μm、特に好ましくは20~100μmであり、比表面積は、通常20~1000m²/g、好ましくは50~500m²/gである。

平均粒径が2μm未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200μmを超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。

比表面積が20m²/g未満であると活性が低下することがあり、100m²/gを超えると重合体の嵩密度が低下することがある。

又、本発明の触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05~1.0g、特に0.1~2gであることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明の1-ブテン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテン並びにエチレン及び/又は炭素数3~20のα-オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)とを共重合させること

により製造される。

炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常-100～250°C、好ましくは-50～200°C、より好ましくは0～130°Cである。

又、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が好ましくは1～10⁸、特に100～10⁵となることが好ましい。

更に、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は好ましくは常圧～20MPa(gauge)更に好ましくは常圧～10MPa(gauge)である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、更には水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。又、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよ

い。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

又、予備重合温度は、通常-20～200°C、好ましくは-10～130°C、より好ましくは0～80°Cである。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。

これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。

又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 [η] (135°Cデカリ中で測定) が0.2デシリットル/g以上、特に0.5デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分1ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が1～10000g、特に10～1000gとなるように条件を調整することが望ましい。

[3] 1-ブテン系樹脂改質剤

本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、本発明1の1-ブテン系重合体からなる樹脂改質剤である。

本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、低融点で軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与えることができ

るという特徴がある。

即ち、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、1-ブテン系重合体が特定のものであり、特にポリ1-ブテン連鎖部分に結晶性の部分が若干存在するので、従来の改質剤である軟質ポリオレフィン樹脂に比較してべたつきが少なく、相溶性に優れる。

更に、本発明の1-ブテン系樹脂改質剤は、ポリオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン系樹脂との相溶性に優れる。

その結果、従来の改質剤であるエチレン系ゴム等を用いる場合に比べ、表面特性（べたつき等）の低下が少なく、透明性が高い。

以上のような特徴があり、本発明1の1-ブテン系樹脂改質剤は、柔軟性、透明性の物性改良剤として好適に使用することができる。

更に、ヒートシール性及びホットタック性の改良剤として好適に使用することができる。

[4] ホットメルト接着剤

本発明2の1-ブテン系重合体は、ホットメルト接着剤ベースポリマーとして好適であり、粘着性付与樹脂及び可塑剤等との配合により、高温下での熱安定性や流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れるポリオレフィン系ホットメルト接着剤として用いることができる。

本発明2の1-ブテン系重合体を、ベースポリマーとして用いたポリオレフィン系ホットメルト接着剤に用いられる粘着性付与樹脂としては、生松ヤニを原料としたロジン樹脂、松の精油から得られる α -ピネン、 β -ピネンを原料としたテルペン樹脂、石油ナフサなどの熱分解により副産物として生成する不飽和炭化水素を含む留分を重合して樹脂化して得られる石油樹脂、及びそれらの水素添加物などが挙げられる。

粘着性付与樹脂としては、出光石油化学（株）製アイマープP-125、

同アイマープP-100、同アイマープP-90、三洋化成工業（株）製ユーメックス1001、三井化学（株）製ハイレツT1115、ヤスハラケミカル（株）製クリアロンK100、トーネックス（株）製E C R 2 2 7、同エスコレツ2101、荒川化学（株）製アルコンP100、ハーキュレス社（H e r c u l e s ）製R e g a l r e z 1 0 7 8などを挙げることができる。

尚、1-ブテン系重合体との相溶性を考慮し、水素添加物を用いることが好ましい。

中でも、熱安定性に優れる石油樹脂の水素化物がより好ましい。

又、本発明において、必要に応じて可塑剤、無機フィラー、酸化防止剤などの各種添加剤を配合することができる。

可塑剤としては、パラフィン系プロセスオイル、ポリオレフィン系ワックス、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤、ナフテン系オイルなど、無機フィラーとしては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなど、酸化防止剤としては、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178（旭電化（株））、スタミライザーT N P（住友化学（株））、イルガフォス168（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株））、S a n d s t a b P-E P Q（サンド（株））等のリン系酸化防止剤、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スミライザーB H T（住友化学（株））、イルガノックス1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株））等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、スミライザーT P L（住友化学（株））、

ヨシノックス D L T P (吉富製薬(株)) アンチオックス L (日本油脂(株)) 等のイオウ系酸化防止剤などを例示できる。

本発明 2 の 1-ブテン系重合体をベースポリマーとして用いたポリオレフィン系ホットメルト接着剤は、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用、製袋用など様々な分野に利用できる。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

まず、本発明の製造方法により得られた 1-ブテン系重合体の樹脂特性及び物性の評価方法について説明する。

(1) プレス成形シートの作成

① プレス成形試料の調製

1-ブテン系重合体 40 g に、酸化防止剤としてイルガノックス 1010 [チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)] を 1000 ppm 及びトルエン 300 ml を 80°C でよく混合させて均一なポリマー溶液とする。

この 1-ブテン系重合体溶液をドラフト内で 12 時間乾燥した後、60°C の乾燥機で 8 時間乾燥して完全にトルエンを除去し、試料とした。

② プレス成形方法

上記①の試料 20 g を、150°C で気泡が入らないよう注意しながら 50 kg/cm² で 10 分間加圧した後、室温に徐冷して 200 mm × 200 mm × 1 mm のシートを成形した。

(2) メソペンタッド分率、異常挿入量及び立体規則性指数の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(3) コモノマーの含量の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(4) 極限粘度 [η] の測定

(株) 離合社の VMR - 053 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135°Cにおいて測定した。

(5) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

(6) DSC 測定 (融点 : $T_m - D$ の測定)

明細書本文中に記載した方法により測定した。

即ち、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製, DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下、-10°Cで 5 分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピクトップを融点 : $T_m - D$ とした。

又、このとき得られる融解吸熱量を $\Delta H - D$ とした。

(7) 引張弾性率及び引張破断伸びの測定

(1) に記載の方法によりプレス成形したシートからダンベル型試験片を作製し、JIS K-7113に準拠した引張試験により以下の条件で測定した。

・クロスヘッド速度 : 50 mm/min

(8) ゼロせん断粘度の測定

明細書本文中に記載した方法により測定した。

実施例 1

①触媒調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの製造

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 ミリモル) を THF (テトラヒドロフラン) 50 ミリリットルに溶解し -78°C

に冷却する。

ヨードメチルトリメチルシラン 2. 1 ミリリットル (14. 2 ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。

溶媒を留去しエーテル 50 ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3. 04 g (5. 88 ミリモル) を得た (收率 84 %)。

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)-ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3. 04 g (5. 88 ミリモル) とエーテル 50 ミリリットルを入れた。

-78°C に冷却し n-BuLi のヘキサン溶液 (1. 54 M, 7. 6 ミリリットル (1. 7 ミリモル)) を滴下した。

温度を室温とし 12 時間攪拌後、エーテルを留去した。

得られた固体をヘキサン 40 ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3. 06 g (5. 07 ミリモル) を得た (收率 73 %)。

¹H-NMR (90 MHz, THF-d₈) による測定の結果は、 δ : 0. 04 (s, 18 H, トリメチルシリル) ; 0. 48 (s, 12 H, ジメチルシリレン) ; 1. 10 (t, 6 H, メチル) ; 2. 59 (s, 4 H, メチレン) ; 3. 38 (q, 4 H, メチレン) 、 6. 2-7. 7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で得られたリチウム塩をトルエン 50 ミリリットルに溶解した。

-78°C に冷却し、ここへ予め -78°C に冷却した四塩化ジルコニウム

1. 2 g (5. 1 ミリモル) のトルエン (20 ミリリットル) 懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。

得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0. 9 g (1. 33 ミリモル) を得た (収率26%)。

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃) による測定の結果は、δ : 0.0 (s, 18 H、トリメチルシリル) ; 1.02, 1.12 (s, 12 H、ジメチルシリレン) ; 2.51 (dd, 4 H、メチレン) ; 7.1-7.6 (m, 8 H, Ar-H) であった。

②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリットル、1-ブテン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを加え、更に水素0.2 MPa導入した。

攪拌しながら温度を65°Cにした後、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3 -トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを0.2マイクロモル加え、5分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1-ブテン重合体を13 g 得た。

得られた1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

実施例2

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリット

ル、1-ブテン200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを加え、更に水素0.3MPa導入した。

攪拌しながら温度を65°Cにした後、更にプロピレンを全圧が0.8MPaになるまで連続的に導入し、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート0.8マイクロモル、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.2マイクロモル加え、5分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1-ブテン共重合体を14g得た。

得られた1-ブテン共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

実施例3

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリットル、1-ブテン200ミリリットル、1-オクテン10ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを加え、更に水素0.2MPa導入した。

攪拌しながら温度を65°Cにした後、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート2マイクロモル、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.5マイクロモル加え、5分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、1-ブテン共重合体を13g得た。

得られた1-ブテン共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表1に示す。

実施例 4

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4 リットル、1-ブテン 2. 5 k g を加え、更に水素 0. 2 P a 導入した。

攪拌しながら温度を 80 °C にした後、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド 5 マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 25 マイクロモルを加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重合体 1. 2 k g を得た。

得られた 1-ブテン共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 1 に示す。

実施例 5

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4 リットル、1-ブテン 2. 5 k g を加え、更に水素 0. 03 P a 導入した。

攪拌しながら温度を 80 °C にした後、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライド 10 マイクロモル、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 50 マイクロモルを加え、40 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン系重合体 1. 3 k g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1において、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオ

ロフェニルボレート 0.8 マイクロモルをメチルアルミノキサン 0.25 ミリモルに変更し、又 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.25 マイクロモルに変更した以外は、実施例 1 と同様にして 30 分間重合を行ない、同様に乾燥させることにより、1-ブテン重合体 10 g を得た。

得られた 1-ブテン共重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 1 に示す。

実施例 1 と比較例 1 は、共に 1-ブテン系重合体の製造例であるが、有機ホウ素化合物に代えてメチルアルミノキサンを使用した比較例 1 では触媒活性が低い。同様の傾向は、実施例 2～3 の 1-ブテン系共重合体の製造例、実施例 4～5 の 1-ブテン重合体製造例においてもみられ、比較例 1 では触媒活性が低い。

又、実施例は、比較例と比べ重量平均分子量が低く、極限粘度 [η] も低い。

即ち、実施例では、高流動な 1-ブテン系重合体が得られている。

実施例 4～5 に見られるように、実施例で用いた触媒は、耐熱性に優れているため、高い触媒活性を維持したまま、重合温度を上昇することができ、又、水素感度も高く、好適な高流動 1-ブテン系重合体を製造することができる。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
メチルアクリレート分率 (mmmm) (モル%)	71.2	—	—	68.0	68.5	72
異常挿入量 (1,4挿入分率) (モル%)	0	—	—	0	0	0
コモノマーの種類	—	プロピレン	1-オクテン	—	—	—
コモノマーの含量 (モル%)	—	27	3	—	—	—
立体規則性指数 {mmmm/(mmrr+mmmr)}	8	9	9	7	7	8
極限粘度 [η] (dl/g)	0.4	0.4	0.4	0.22	0.27	1.0
重量平均分子量 $\times 10^4$ (M_w)	8	9	8	3.3	4.8	28
分子量分布 (M_w/M_n)	2.0	2.0	2.0	1.9	2.7	2.0
融点(T_m -D) (°C)	67	41	46	70.6	67	65
融解吸熱量(ΔH) (J/g)	38	14	29	37.8	24	40
引張弾性率 (MPa)	270	60	105	160	172	200
破断伸び (%)	120	650	510	5.3	11	470

実施例 6

加熱乾燥した10リットルオートクレーブに、ヘプタン4000mL、1-ブテン4000mL、トリイソブチルアルミニウム4.0ミリモル、メチルアルミノキサン15ミリモルを加え、更に水素0.4Pa導入した。

攪拌しながら温度を70°Cにした後、(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルイソデニル)ジルコニウムジクロライドを15マイクロモル加え、120分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重

合体 1530 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 7

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ml、1-ブテン 200 ml、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、メチルアルミノキサン 0.4 ミリモルを加え、更に水素 0.4 Pa 導入した。

攪拌しながら温度を 60 °C にした後、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルイソデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.4 マイクロモル加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重合体 44 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 2

加熱乾燥した 10 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4000 ml、1-ブテン 4000 ml、トリイソブチルアルミニウム 4.0 ミリモル、ジメチルアニリニウムボレート 20 マイクロモルを加え、更に水素 0.2 Pa 導入した。

攪拌しながら温度を 60 °C にした後、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルイソデニル) ジルコニウムジクロライドを 5 マイクロモル加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重合体 1180 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 3

重合温度を 50 °C に変更した以外は実施例 6 と同様にして、重合時間 120 分間で 1-ブテン系重合体 980 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 4

加熱乾燥した 10 リットルオートクレーブに、ヘプタン 4000 ml、1-ブテン 4000 ml、トリイソブチルアルミニウム 4.0 ミリモル、メチルアルミノキサン 5 ミリモルを加え、更に水素 0.6 Pa 導入した。攪拌しながら温度を 50 °C にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) - ビス (3-トリメチルシリルメチルイソデニル) ジルコニウムジクロライドを 5 マイクロモル加え 180 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重合体 450 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 5

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、ヘプタン 200 ml、1-ブテン 200 ml、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、ジメチルアニリニウムボレート 0.8 マイクロモルを加え、更に水素 0.03 Pa 導入した。

攪拌しながら温度を 80 °C にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) - ビス (3-トリメチルシリルメチルイ

ンデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.2 マイクロモル加え 30 分間重合した。

重合反応終了後、反応物を減圧下、乾燥することにより、1-ブテン重合体 25 g を得た。

得られた 1-ブテン重合体について、上記方法により樹脂特性及び物性を評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 1～7 及び比較例 2, 4～5 では、比較例 1 に比べ、高流動で柔軟性が高い 1-ブテン重合体が得られているが、特に、実施例 1、6～7 では高流動で柔軟性が高く、更に韌性の高い 1-ブテン重合体が得られている。

比較例 2 は、極限粘度 $[\eta]$ が小さいため、引張破断伸びが低く、一方、比較例 3 のように極限粘度 $[\eta]$ が大きすぎると、引張破断伸びは良好となるものの、ゼロ剪断粘度が大きくなり、流動性が低下している。

比較例 4 は、立体規則性が高すぎ、又、比較例 5 は立体規則性が低すぎるため、いずれも引張破断伸びが低下している。

表 2

	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
[η] (dL/g)	0.36	0.41	0.22	0.57	0.38	0.32
T _m (°C)	71	82.4	70.6	81.7	73.9	70.3
(mmmm) (%)	70.3	72.4	68.5	73.1	75.2	67.5
M _w	65800	79000	37000	127000	69800	58100
M _w /M _n	1.78	1.78	1.9	1.81	1.74	2.35
引張破断伸び (%)	130	240	5.3	370	99	12
引張弾性率 (MPA)	233	245	160	221	255	236
ゼロ剪断粘度 (Pa · s)	47.9	194	10	479	91	41

産業上の利用可能性

本発明によれば、組成が均一で、立体規則性が制御され、高流動で柔軟性の高い1-オーブテン系重合体を製造することができる。

又、本発明の1-オーブテン系樹脂改質剤は、軟質性があり、べたつきが少なくポリレフィン樹脂との相溶性に優れた成形体を与える。

更に、本発明のホットメルト用接着剤は、高温下での熱安定性や流動性に優れ、低極性物質への接着性にも優れ、かつ、その接着面が耐熱性にも優れている。

請求の範囲

1. 下記の(1)～(3)を満たす高流動1-ブテン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度[η]が0.01～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーカップとして定義される融点(Tm-D)が0～100°Cの結晶性樹脂

(3) 立体規則性指数{(mmmm)/(mmrr+rrmm)}が30以下

2. 下記の(1)、(2)及び(3')を満たす高流動1-ブテン系重合体。

(1) テトラリン溶媒中135°Cにて測定した極限粘度[η]が0.25～0.5デシリットル/g

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-10°Cで5分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピーカップとして定義される融点(Tm-D)が0～100°Cの結晶性樹脂

(3') 核磁気共鳴(NMR)スペクトルから求めたメソペンタッド分率(mmm m)が68～73%

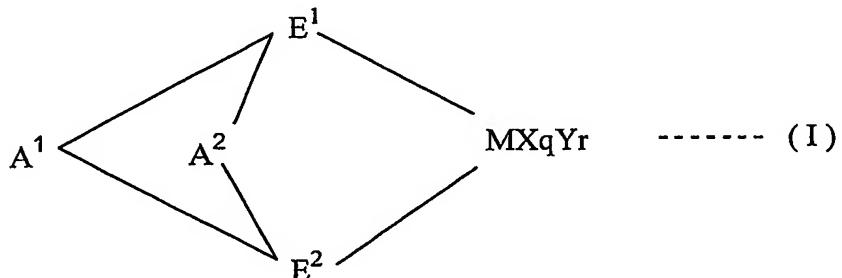
3. ゼロせん断粘度 η^0 が300Pa·s以下であり、かつ引張り破断伸びが100%以上である請求項2に記載の高流動1-ブテン系重合体。

4. 下記の（4）及び（5）を満たす請求項1又は2に記載の高流動1-ブテン系重合体。

（4）ゲルパーミエイションクロマトグラフ（G P C）法により測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下

（5）G P C法により測定した重量平均分子量 (M_w) が10,000～100,000

5. (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3～20の α -オレフィン（但し、1-ブテン除く）を共重合させることを特徴とする高流動1-ブテン系重合体の製造方法。



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なっていてもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なっていても

よく、他のX, E¹, E²又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっていてもよく、他のY, E¹, E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-A₁R¹-を示し、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。qは1～5の整数で〔(Mの原子価)-2〕を示し、rは0～3の整数を示す。]

6. (B) 成分が有機ホウ素化合物である重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合させることを特徴とする請求項5に記載の高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

7. (B) 成分が有機ホウ素化合物である重合用触媒の存在下、1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3～20のα-オレフィン（但し、1-ブテンを除く）を共重合させることを特徴とする請求項5に記載の高流動1-ブテン系重合体の製造方法。

8. (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミニノキサンから選ばれる少なくとも一種類の成分を含有する重合用触媒の存在下、1-ブテンを単独重合、又は1-ブテンとエチレン及び/又は炭素数3～20のα-オレフィン（但し、

1-ブテンを除く) を共重合させ請求項 1 又は 2 に記載の高流動 1-ブテン系重合体を製造することを特徴とする高流動 1-ブテン系重合体の製造方法。

9. (B) 成分が有機ホウ素化合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の高流動 1-ブテン系重合体の製造方法。

10. 請求項 6 又は 7 に記載の製造方法により得られる高流動 1-ブテン系重合体。

11. 請求項 1 に記載の高流動 1-ブテン系重合体からなる 1-ブテン系樹脂改質剤。

12. 請求項 2 に記載の高流動 1-ブテン系重合体を含有するホットメルト接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F10/08, C08F4/642, C08L23/20, C09J123/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F10/08, C08F4/64-4/69, C08L23/20, C09J123/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 02/16450 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Full description & JP 2002-220503 A & KR 2002041473 A & EP 1260525 A1 & JP 2002-322213 A & JP 2002-371162 A	1-10
X Y	JP 8-225605 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), Full description (Family: none)	1-10 11, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No.
PCT/JP03/01793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/09172 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 April, 1995 (06.04.95), Full description & CA 2172635 A & EP 721954 A1 & US 854165 A1 & US 6171994 B1	1-10 11,12
X	WO 96/30380 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 October, 1996 (03.10.96), Full description & EP 818458 A1 & US 6339135 B	1-10 11,12
Y	JP 62-119213 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 30 May, 1987 (30.05.87), Full description (Family: none)	11
Y	JP 8-269417 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Full description (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08F10/08, C08F4/642, C08L23/20, C09J123/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08F10/08, C08F4/64-4/69, C08L23/20, C09J123/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	WO 02/16450 A1(出光石油化学株式会社)2002.02.28, 全明細書 & JP 2002-220503 A & KR 2002041473 A & EP 1260525 A1 & JP 2002-322213 A & JP 2002-371162 A	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三谷 祥子

4 J 9362



電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 8-225605 A(三井石油化学工業株式会社)1996. 09. 03, 全明細書	1-10
Y	(ファミリーなし)	11, 12
X	WO 95/09172 A1(出光興産株式会社)1995. 04. 06 , 全明細書	1-10
Y	& CA 2172635 A & EP 721954 A1 & US 854165 A1 & US 6171994 B1	11, 12
X	WO 96/30380 A1(出光興産株式会社)1996. 10. 03 , 全明細書	1-10
Y	& EP 818458 A1 & US 6339135 B	11, 12
Y	JP 62-119213 A(三井石油化学工業株式会社)1987. 05. 30, 全明細書 (ファミリーなし)	11
Y	JP 8-269417 A(積水化学工業株式会社)1996. 10. 15, 全明細書 (ファミリーなし)	12